

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-175887

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C04B 41/87
B01D 53/86
B01J 23/36
B01J 35/02
C04B 41/86

(21)Application number : 06-340859

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

(72)Inventor : HAYAKAWA MAKOTO
MACHIDA MITSUYOSHI
WATABE TOSHIYA

(54) STRUCTURAL MATERIAL OF CERAMIC OR POTTERY-BASED HAVING PHOTOCATALYST FUNCTION AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a structural material having a sufficient photocatalyst function with simultaneously performing sintering of a base plate and a process fixing particles having a photocatalyst activity to a base material by forming a layer principally comprising zinc oxide on a base plate.

CONSTITUTION: A molding raw material of a pottery-based material such as a ceramic as a material used as a structural part material such as alumina or zirconia, or a structural material baked a mixture of a skeleton material, flux and plastic clay, or a structural material having a glaze layer on the above material is sufficiently dried and the surface is coated with a zinc oxide having an electroncapture effect composed of principally zinc oxide and added of silver or silver oxide, etc., or a salt containing silver as a precursor of them. The coating process is performed in a spray coating method of a solution of silver or its precursor in ethanol, etc., with irradiating ultraviolet light. Next, the raw material is baked at $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ and a layer principally composed of zinc oxide is formed on the base material to obtain a structural material having a photocatalyst function.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-175887

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 41/87

A

B 0 1 D 53/86

B 0 1 J 23/36

M

35/02

J

B 0 1 D 53/ 36

J

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 5 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平6-340859

(71)出願人

000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者

早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者

町田 光義

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者

渡部 俊也

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54)【発明の名称】 光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 安価な光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体を提供すること。

【構成】 陶器質基材上に主として酸化亜鉛からなる層が形成されていることを特徴とする光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックまたは陶器質基材上に主として酸化亜鉛からなる層が形成されていることを特徴とする光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体。

【請求項2】 セラミックまたは陶器質成形素地に酸化亜鉛を塗布後、焼成する工程からなることを特徴とする光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体の製造方法において、焼成温度を1100℃以上とすることを特徴とする光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、抗菌、防臭、防汚等の光触媒機能を有するアルミナ基板等のセラミックや、タイル、衛生陶器等の陶器質の構造体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 空気の存在下で紫外線を照射すると、活性酸素種を生成し、悪臭成分等の有機化合物の分解（酸化）を促進するという特異な化学反応を誘起する光触媒としての活性を示す物質として酸化チタン等が知られている。

【0003】 特に、酸化チタンは安価に入手できることから光触媒として良く利用されている。この酸化チタンにはアナターゼ型、ブルカッタイト型及びルルル型の異なる結晶型があり、光活性についてはアナターゼ型が優れしており、他の結晶型の場合には光活性が非常に大きくなり。そしてアナターゼ型酸化チタンは900℃以上の高温で熱処理すると、光活性の低いルルル型酸化チタンに相転移する。

【0004】 一方、セラミックを焼結して緻密化するためには、例えば、アルミナでは1200℃以上、ジルコニアでは1400℃以上の高温で焼成する必要がある。また衛生陶器等の陶器質素地を焼結して緻密化するにも、一般に1100℃以上の高温で焼成することが必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 アルミナ基板等のセラミックや、タイル、衛生陶器等の陶器質の構造体に抗菌、防臭、防汚等の光触媒機能を持たせるには、これらの基材上に光触媒活性を有する粒子を固定化すればよい。この場合、基材の焼結も光触媒活性を有する粒子を基材に強固に固定するのも共に熱処理によるのが一般的なので、この2つの工程を同時に行えるようにすれば、製造工程に要する時間を大幅に短縮できるとともに、製造コストの低減が図れる。

【0006】 しかし、光触媒活性を有する粒子に一般に広く用いられている酸化チタンを用いたのでは、基材の焼結には1100℃以上の高温で焼成することを要するので、光活性の低いルルル型酸化チタンに相転移してしまい、充分な光触媒活性が得られない。本発明では以上の事情に鑑み、基材の焼結工程と、光触媒活性を有する粒子を基材に強固に固定する工程を同時に実行しながら、同時に充分な光触媒活性が得られる光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体を提供すること目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明では上記課題を解決すべく、光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体において、陶器質基材上に主として酸化亜鉛からなる層が形成されているようにした。また、その製造方法は、セラミックまたは陶器質成形素地に酸化亜鉛を塗布後、焼成する工程からなるようにした。

【0008】 ここで光触媒機能とは、抗菌、防臭、防汚等の光触媒活性を有することにより発現される機能をいう。この場合のセラミックには、アルミナ、ジルコニア、ムライト等の一般に構造部材として使用される材料が好適である。また陶器質の構造体とは、陶石、石英等の骨格をなす材料と、長石、ドロマイト、ネフェリン、マグネサイト、カルサイト等のフリクストと、可塑性粘土からなる成形剤とを含む複合物を焼成してなる構造体、及びこの構造体の上に釉薬等の無機ガラス質からなるグレーズ層が形成された構造体の双方をさす。

【0009】 1として酸化亜鉛からなる層には、酸化亜鉛の他に銀、銅、金、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、酸化銀、酸化第一銅等が含まれていてよい。これらの物質が含まれていると、その電子捕捉効果により酸化亜鉛の光触媒活性をより向上させることができる。また上記物質のうちでは銀または酸化銀を添加することがより好ましい。銀または酸化銀は、1100℃以上で熱処理しても電子捕捉効果を失わないので、セラミックまたは陶器質成形素地に酸化亜鉛を塗布するときに一緒に銀または酸化銀の前駆体を塗布し焼成することも可能だからである。ここで銀または酸化銀の前駆体とは、銀を含む塩をいい、硝酸銀、塩素酸銀、酢酸銀、硫酸銀、フッ化銀、乳酸銀等が使用できる。さらにセラミックまたは陶器質成形素地に酸化亜鉛を塗布するときに一緒に銀または酸化銀の前駆体を塗布し焼成すると、700℃以上で銀が脱色されるので、下地の意匠性を銀の塗布により損なわないようになることができる。

【0010】 セラミックまたは陶器質の成形素地の製法は、鋳込み成形、プレス成形、押出成形、射出成形、テーブ成形等のいずれの手法も使用できる。また陶器質の成形素地に上にグレーズが載置されている場合には、下地の成形素地を鋳込み成形、プレス成形、押出成形、射出成形、テーブ成形等の手法で成形後に、必要に応じて成形

体を乾燥し、その上にグレーズの前駆体を塗布する。ここでグレーズの前駆体とは、焼成後にグレーズ層を形成しうる物をいい、粒状、フリット状、塊状、粉末等のグレーズ組成物やグレーズを構成する金属成分を含む塩の混合物などが使用できる。塗布方法には、スプレー・コーティング法、ロール・コーティング法等があるが、そのいずれてもよい。陶器質成形素地に酸化亜鉛を塗布する工程は、陶器質成形素地を乾燥させてから行はうがよい。塗布した酸化亜鉛が成形体中に埋没しにくいたる。

【0011】焼成は、基材が充分に緻密化するとともに、酸化亜鉛が基材上に強固に固定されうる温度で行う。その温度は、例えば、アルミナでは1200°C以上、ジルコニアでは1400°C以上、陶器質素地では1100°C以上である。なお、陶器質素地で上にグレーズが載置されている場合には、上記条件の他にグレーズの前駆体がグレーズ組成物に変化し、かつ軟化する温度で行う必要があるが、この条件を謙して1100°C以上で熱処理すれば充分である。

【0012】主として酸化亜鉛からなる層に、酸化亜鉛の他に銀、銅、金、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、酸化銀、酸化第一銅等の電子捕捉効果を有する物質を添加する場合は、一般には、焼成工程が終了し、冷却した後に、上記構成体に前記物質を構成する金属を含む塩を塗布し、紫外線を含む光を照射することにより行う。

【0013】ここで銀、銅、金、白金、パラジウム、ニッケル、コバルト、鉄、酸化銀、酸化第一銅等の電子捕捉効果を有する物質を含む塩としては、例えば、硝酸銀、硫酸銀、酢酸銀、フッ化銀、塩素酸銀、酢酸第一銅、酢酸第二銅、塩素酸第二銅、塩化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、臭化第二銅、硝酸第二銅、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、ヨウ化第一鉄、臭化第一鉄、臭化第二鉄、ショウ酸第二鉄、酢酸第一鉄、酢酸第二鉄、塩素酸第一鉄、塩素酸第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、ヨウ化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩素酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化白金酸、硫酸白金、塩化第二金、硫酸第二金、臭化第二金等およびその混合物が使用できる。

【0014】前記物質を構成する金属を含む塩は、これら塩を溶質とした溶液を調整して、この溶液を塗布することにより行う。溶液の塗布方法は、基本的にどのような方法でもよいが、使用する溶液の量が少なくてすむこと、均一に塗布できること、塗布量を制御しやすいこと、裏面に付いたときにそれが可能であることなどの理由から、スプレー・コーティング法が好ましい。

【0015】スプレー・コーティング法により溶液を塗

布する場合は、紫外線を含む光を照射する前に塗布物を乾燥させたほうがよい。塗布量に対する金属の固定化率が向上するので、製造コストを低減できるからである。

スプレー・コーティング法により溶液を塗布する場合に使用する溶媒も基本的に限定されるものではなく、水、エタノール、プロパンノール、メタノール等種々の溶媒を利用できる。このうち分散性が同一ならばエタノールを使用することが最も好ましい。エタノールは水系よりも乾燥速度が速いので乾燥工程にかかる時間を縮短でき、生産性が向上するからである。また表面張力が低いので光触媒活性を有する粒子層への濡れもよい。さらにメタノール等の他の揮発性溶媒と比較して毒性がなく、無害である。また分散性等の理由により水を使用しなければならない場合は、アルコール類、不飽和炭化水素等の犠牲酸化剤を少量添加すると光還元反応がより迅速に進行するので好ましい。

【0016】紫外線を含む光を照射する光源としては、例えば、紫外線ランプ、B.L.Bランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯などが挙げられる。また電子捕捉効果を有する物質が銀の場合には、成形素地に酸化亜鉛を塗布する工程を行った後に銀を含む塩を塗布し、紫外線を含む光を照射する工程を行ってもよい。また酸化亜鉛粒子の懸濁液と銀を含む塩を含む溶液との混合液を成形素地に塗布するようにしてよい。

【0017】

【作用】光触媒活性を有する粒子に酸化亜鉛を用いることにより、1100°C以上の高温で焼成しても光触媒活性がほとんど低下しないので、基材の焼結工程と、光触媒活性を有する粒子を基材に強固に固定する工程を同時に行なうが、同時に充分な光触媒活性が得られる光触媒機能を得る有するセラミックまたは陶器質の構成体を得ることができる。

【0018】

【実施例】

(実施例1) アンモニウムドーソナイトを出発原料として得た平均粒径0.1μmのアルミナに水と除酸剤を加えて泥漿を作成し、多孔質樹脂型を用いて加圧鍛込成形後、乾燥して成形素地を得た。得られた成形素地に上平均粒径0.01μmの酸化亜鉛粉末の懸濁液を塗布後、電気炉により、大気中1200°Cで焼成して試料を得た。得られた試料の寸法は100×100×5のほぼ直方体であった。この試料について光活性および耐耗耗性を評価した。

【0019】光活性は△PH試験で評価した。△PH試験とは、試料表面にヨウ化カリウム水溶液を滴下し、次いで滴下したヨウ化カリウム水溶液に30分間紫外線を照射し、照射前のヨウ化カリウム水溶液のPHと照射後のヨウ化カリウム水溶液のPHとの差により光活性を評価する方法である。すなわちこの方法によれば試料表面の光活性が高ければ下記に示すような酸化還元反応がよ

り進行するので照射後のPHは照射前のPHより高くなっていく。

酸化反応: $2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2$

還元反応: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

また ΔPH の絶対値は防臭特性R30(L)(30分の光照射による脱臭率)と正の相関性を有し、 $\Delta\text{PH} = 1, 2$ でR30(L)は約80%、 $\Delta\text{PH} = 1, 5$ で90%をこえる。したがって ΔPH が1, 5をこえれば非常に良好な防臭特性を有することになり、それに対応した光活性を有するものと判断できる。

【0020】その結果、耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。その結果、40回摺動させても外観の変化は認められなかった。また ΔPH も2, 5と高く、充分な光活性を有することが判明した。

【0021】(比較例1) アンモニウムドーソナイトを出発原料として得た平均粒径0.1μmのアルミニナに水と解離剤を加えて泥漿を作成し、多孔質樹脂型を用いて加圧焼成成形後、乾燥して成形素地を得た。得られた成形素地を電気炉により、大気中1200°Cで焼成して試料を得た。得られた試料の寸法は $100 \times 100 \times 5$ のほぼ直方体であり、吸水率は1%未満であった。この試料について光活性を評価した。本比較試料についての ΔPH 値はほぼ0であった。したがって本比較試料は光活性を有さないことが判明した。

【0022】(比較例2) アンモニウムドーソナイトを出発原料として得た平均粒径0.1μmのアルミニナに水と解離剤を加えて泥漿を作成し、多孔質樹脂型を用いて加圧焼成成形後、乾燥して成形素地を得た。得られた成形素地上に平均粒径0.1μmのアナターゼ型酸化チタンソルを塗布後、電気炉により、大気中1200°Cで焼成して試料を得た。得られた試料の寸法は $100 \times 100 \times 5$ のほぼ直方体であり、酸化チタンはルルル型に相転移した。この試料について光活性および耐摩耗性を評価した。

【0023】ここで耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。その結果、40回摺動させても外観の変化は認められなかった。しかし ΔPH 値は0.1と低く、ほとんど光活性を有さないことが判明した。

【0024】(比較例3) 比較例2の試料上に硝酸銀水溶液を塗布し、20WのBLBランプを照射して銀を固定化した。試料につき光活性および耐摩耗性を評価した。その結果、40回摺動させても外観の変化は認められなかった。また ΔPH 値は1.1となった。

【0025】(実施例2) 石膏型を用いて焼成成形により得た衛生陶器用陶器質成形素地上に釉薬を分散した懸濁液を塗布し、乾燥させた。その後、得られた成形素地

上に平均粒径0.4μmの酸化亜鉛粉末の懸濁液を塗布後、さらにその上に硝酸銀水溶液を塗布し、20WのBLBランプを照射して銀を固定化した。その後、電気炉により、大気中1200°Cで焼成して試料を得た。得られた試料の寸法は $100 \times 100 \times 5$ のほぼ直方体であった。この試料について抗菌性および耐摩耗性を評価した。

【0026】ここで抗菌性については、大腸菌(*Escherichia coli* W3110株)を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した試料の最表面に菌液0.15ml(10000~50000CFU)を滴下し、ガラス板(100×100)に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯(3500ルクス)を3時間照射後、菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価基準を下記に示す。

- +++: 大腸菌の生存率10%未満
- ++ : 大腸菌の生存率10%以上30%未満
- + : 大腸菌の生存率30%以上70%未満
- : 大腸菌の生存率70%以上

【0027】その結果、耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。その結果、40回摺動させても外観の変化は認められなかった。また抗菌性も++と良好な結果を示した。

【0028】(比較例3) 石膏型を用いて焼成成形により得た衛生陶器用陶器質成形素地上に釉薬を分散した懸濁液を塗布し、乾燥させた。その後、得られた成形素地上に硝酸銀水溶液を塗布し、電気炉により、大気中1200°Cで焼成して試料を得た。得られた試料の寸法は $100 \times 100 \times 5$ のほぼ直方体であった。この試料について抗菌性および耐摩耗性を評価した。

【0029】その結果、耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。その結果、40回摺動させても外観の変化は認められなかった。しかし抗菌性は-と良くなかった。抗菌性金属である銀が釉薬中に埋没してしまったためと解される。

【0030】

【発明の効果】光触媒活性を有する粒子に酸化亜鉛を用いることにより、1100°C以上の高温で焼成しても光触媒活性がほとんど低下しないので、基材の焼結工程と、光触媒活性を有する粒子を基材に強固に固定する工程を同時にいながら、同時に充分な光触媒活性が得られる光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体を得ることができる。したがって光触媒機能を有するセラミックまたは陶器質の構造体を安価に製造できるようになる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 0 4 B 41/86

識別記号 庁内整理番号 F I
R

技術表示箇所